



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 36 574 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 36 574.4  
㉔ Anmeldetag: 22. 8. 97  
㉕ Offenlegungstag: 25. 2. 99

㉕ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 G 65/28**  
C 08 G 8/36  
C 08 G 18/48  
C 08 G 18/54  
C 08 K 13/02  
// (C08G 18/48,  
101:00)C08G 18/52,  
18/60,18/44,18/42,  
18/66,18/32

DE 197 36 574 A 1

㉗ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:  
Guettes, Bernd, 03238 Sallgast, DE; Reichelt,  
Michael, 01945 Ruhland, DE; Georgi, Gunter, Dr.,  
01979 Lauchhammer, DE; Wetterling, Monika,  
01968 Senftenberg, DE; Pruntsch, Margitta, 04932  
Großthiemig, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉙ Verfahren zur Herstellung von gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen

㉚ Verfahren zur Herstellung von gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen durch Umsetzung von  
(a) Hydroxylgruppen-aufweisenden Produkten der Kondensation von Phenol und/oder Phenolderivaten mit Formaldehyd und  
(b) Alkoholen und/oder Alkoholaten mit  
(c) Alkylendioxyden gegebenenfalls in Gegenwart von  
(d) Katalysatoren,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung enthaltend  
(a), (b) und gegebenenfalls (d) vor und/oder während der Zugabe von (c) eine Temperatur aufweist, die über der mittleren Glasübergangstemperatur von (a) liegt.

DE 197 36 574 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen durch Umsetzung von

- (a) Hydroxylgruppen-aufweisenden Produkten der Kondensation von Phenol und/oder Phenolderivaten mit Formaldehyd und
- (b) Alkoholen und/oder Alkoholaten mit
- (c) Alkylenoxiden gegebenenfalls in Gegenwart von
- (d) Katalysatoren

sowie die mit diesem Verfahren herstellbaren gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen.

Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Weichschaumstoffen und/oder Hartschaumstoffen auf der Basis von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten, gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Flamm- schutzmitteln, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

Die Herstellung von gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, im Folgenden auch als Polyole bezeichnet, auf der Basis von Produkten der Kondensation von Phenol und/oder Phenolderivaten mit Formaldehyd, die beispielsweise unter dem Namen Novolake bekannt sind, ist allgemein bekannt. Üblicherweise werden diese Polyole durch Umsetzung der Kondensationsprodukte mit allgemein bekannten Alkylenoxiden in Gegenwart basischer Katalysatoren synthetisiert.

Die Nachteile dieser Polyole auf der Basis der Kondensationsprodukte sind die sehr hohe Viskosität, die schlechte Mischbarkeit mit weiteren Polyolen und Zusatzstoffen und die Ausbildung von Rissen in Schäumen auf der Basis von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, die mit diesen Polyolen hergestellt werden. Die Ursachen der Nachteile liegen in der üblichen Herstellung der Polyole. Die Kondensationsprodukte werden mittels einer sauerkatalysierten Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd hergestellt und im Anschluß nach Zusatz eines basischen Katalysators mit Alkylenoxid umgesetzt. Es kommt bei derartiger Herstellung zu einer weiteren Vernetzung des Kondensationsproduktes, zu einer sehr starken Viskositätssteigerung und zum Ausfällen des sich bildenden Salzes während der laufenden Alkoxylierung. Die herstellungs- und verarbeitungstechnisch schwer beherrschbare extrem hohe Viskosität kann wie in DE 20 30 090 beschrieben durch eine Veresterung gemildert werden, wobei aber die Anwendung derartiger Polyetherester in der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zu deutlichen Verschlechterungen mehrerer physiko-mechanischer Werte der Schäume, u. a. der Hydrolysebeständigkeit führt. Das übliche Zudosieren von inerten Lösungsmitteln oder funktionellen Koinitiatoren verhindert die bei der Bildung der Kondensationsprodukte ablaufende Vernetzung, Durchhärtung bzw. Rückspaltung nicht. Zudem sind Viskositätsänderungen durch das Zudosieren nur schwer zu beherrschen.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zur Herstellung von gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen durch Umsetzung von (a) Hydroxylgruppen-aufweisenden Produkten der Kondensation von Phenol und/oder Phenolderivaten mit Formaldehyd und (b) Alkoholen und/oder Alkoholaten mit (c) Alkylenoxiden gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren zu entwickeln, durch das als Produkte Polyole zugänglich gemacht werden, die die folgenden Vorteile aufweisen:

- niedrige Viskosität;
- verbesserte Mischbarkeit mit üblichen gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln, Katalysatoren, Treibmitteln, Flammenschutzmitteln, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, d. h. keine Phasenbildung bei Mischung;
- verbesserte Eigenschaften der mit diesen erfindungsgemäßen Polyolen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, insbesondere eine verminderte Ribbildung bei Hartschaumstoffen auf der Basis von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten sowie eine verbesserte Haftung dieser Hartschaumstoffe an Deckschichten.

Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß die Mischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (d) vor und/oder während der Zugabe von (c) eine Temperatur aufweist, die über der Glasübergangstemperatur von (a) liegt.

Als (a) Hydroxylgruppen-aufweisende Verbindungen können übliche Produkte der Kondensation von Phenol und/oder Phenolderivaten mit Formaldehyd verwendet, die nach allgemein bekannten Verfahren, beispielsweise in Gegenwart saurer Katalysatoren, hergestellt werden können. Beispielsweise sind solche Produkte unter dem Namen Novolake bekannt. Als (a) werden bevorzugt Produkte mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1500, besonders bevorzugt 500 bis 1200 eingesetzt. Die Hydroxylgruppen-aufweisende Produkte (a) weisen bevorzugt eine Säurezahl von 0,05 bis 1,5 mg KOH/g, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 mg KOH/g auf.

Als Alkylenoxide (c) können solche eingesetzt werden, die für eine Alkoxylierung von gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, beispielsweise Verbindungen, die mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisen, allgemein bekannt sind.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styrol-oxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart von (b) Alkoholen und/oder Alkoholaten durchgeführt. Üblicherweise werden mono-, di- und/oder trifunktionelle Alkohole und/oder Alkoholate eingesetzt. Als Alkohole und/oder Alkoholate (d) können bevorzugt Ethylenglykol, 1,2- und/oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Butandiol, Di-, Tri- und/oder Tetra-ethylen-, -propylen- und/oder butylen-glykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Alkoholate dieser Verbindungen und/oder eine Mischung enthaltend mindestens zwei der genannten Alkohole und/oder Alkoholate verwendet werden. Als (b) können des weiteren bevorzugt Umsetzungsprodukte mit einem Molekulargewicht von 100 bis 1000 von 2- und/oder 3-funktionellen Alkoholen mit Alkylenoxiden eingesetzt werden.

Bevorzugt können die Verbindungen vor und/oder bei der erfindungsgemäßen Umsetzung zumindest teilweise als Alkoholate vorliegen. Diese Deprotonierung der Alkoholate kann beispielsweise durch eine übliche Zugabe einer starken Base, beispielsweise 0,02 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,04 bis 0,08 Gew.-%, bezogen auf den Alkohol (b), vorgenommen werden. Als starke Base können bevorzugt Alkalimetallhydride, besonders bevorzugt NaOH und/oder KOH in gelöst oder bevorzugt fester Form eingesetzt werden. Beispielsweise kann der Alkohol (b) vor der Zugabe zu (a) bei üblichen Temperaturen, beispielsweise 80 bis 150°C und vermindertem Druck, beispielsweise 1 bis 10 mbar in Gegenwart der genannten starken Basen destilliert werden, so daß zum Abschluß der Destillation der Alkohol (b) zumin-

dest teilweise als Alkoholat vorliegt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Verbindungen (a) in Gegenwart von (b) Alkoholen und/oder Alkoholaten und gegebenenfalls Katalysatoren mit den Alkylenoxiden umgesetzt, wobei auch übliche Hilf- und Zusatzstoffe und/oder Lösungsmittel in der Reaktionsmischung enthalten sein können.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann nach allgemein bekannten Verfahren durchgeführt werden. Beispielsweise kann in einem üblichen Reaktor (Rührkesselreaktoren, Rohrreaktoren usw.), der bevorzugt mit üblichen Einrichtungen zur Kühlung des Reaktionsgemisches ausgestattet sein kann, die Mischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (d) vorgelegt und anschließend (c) zudosiert werden.

Die Reaktionsführung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt derart, daß die Mischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (d) vor und/oder während der Zugabe von (c) eine Temperatur aufweist, die über der mittleren Glasübergangstemperatur von (a), bevorzugt 10 bis 100°C über der mittleren Glasübergangstemperatur (a), die üblicherweise 80 bis 130°C beträgt, liegt, wobei diese Temperatur vor und/oder während der Zugabe von (c) bevorzugt für eine Dauer von 0,5 bis 3 h in der Mischung gehalten wird.

Besonders bevorzugt erfolgt die Reaktionsführung derart, daß die Hydroxylgruppen-aufweisende Verbindungen (a) mit (b) und gegebenenfalls (d) bei einer Temperatur, die unterhalb der mittleren Glasübergangstemperatur von (a) liegt, vermischt werden, und anschließend die Temperatur der Mischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (d) vor und/oder während der Zugabe von (c) auf eine Temperatur erhöht wird, die höher ist als die mittlere Glasübergangstemperatur von (a), bevorzugt 10 bis 100°C höher als die mittlere Glasübergangstemperatur von (a), die üblicherweise 80 bis 130°C beträgt, wobei diese Temperatur vor und/oder während der Zugabe von (c) bevorzugt für eine Dauer von 0,5 bis 3 h in der Mischung gehalten wird.

Die Glasübergangstemperatur, abgekürzt Tg, von (a) ist die Temperatur, bei der die Substanz (a) von einem flüssigen, gummielastischen Zustand in einen glasartigen, harte-lastischen Zustand übergeht. Bei Übergang dieses Zustandes bei der Glasübergangstemperatur treten drastische Änderungen physikalischer beziehungsweise thermodynamischer Zustandsgrößen ein. Diese Änderungen und damit die Glasübergangstemperatur können beispielsweise mittels NMR-Spektroskopie, dielektrischer, refraktometrischer oder dynamisch-mechanischer Meßmethoden nachgewiesen und bestimmt werden.

Die Reaktionszeiten richten sich üblicherweise nach dem Temperaturverlauf des Reaktionsgemisches und sind somit unter anderem von der Ansatzgröße, dem Reaktortyp und den Kühleinrichtungen abhängig. Die Reaktion kann man bei Drücken zwischen 0,1 MPa und 1 MPa, vorzugsweise zwischen 0,1 MPa und 0,7 MPa durchführen.

Das Reaktionsprodukt, d. h. die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, kann man in bekannter Weise reinigen, z. B. indem man das Reaktionsgemisch mit Mineralsäuren, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure und/oder vorzugsweise Phosphorsäure, mit organischen Säuren oder mit Kohlendioxid auf einen pH von üblicherweise 6 bis 8 nahezu neutralisiert, dem Polyetherpolyalkohol durch übliche Vakuumdestillation das Wasser entzieht und die Salze abfiltriert.

Das Reaktionsprodukt weist üblicherweise eine Funktionalität von 2 bis 10 und eine Hydroxylzahl von 100 bis 600, bevorzugt 200 bis 400 auf, wobei die Daten Durchschnittswerte darstellen, die durch übliche Bestimmungsmethoden ermittelt werden können.

Die erfindungsgemäßen gegenüber Isocyanaten reaktiven

Verbindungen können beispielsweise zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise von Hart-, Halbhart-, Integral- oder von Weichschaumstoffen durch allgemein bekannte Umsetzungen, beispielsweise in direkter Umsetzung oder mit dem Prepolymerverfahren, mit Isocyanaten verwendet werden.

Üblicherweise werden zur Herstellung der Weichschaumstoffen und/oder Hartschaumstoffen auf der Basis von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Polyisocyanate, gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Flammenschutzmitteln, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen umgesetzt.

Zu den für die erfindungsgemäße Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten verwendbaren Ausgangskomponenten ist im einzelnen folgendes beispielhaft auszuführen:

Als Polyisocyanate können die allgemein üblichen aromatischen, aliphatische oder/und cycloaliphatischen Diisocyanate verwendet werden. Beispiele für die aromatischen Diisocyanate sind:

1,5-Naphthylen-Diisocyanat (1,5-NDI), 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) sowie deren Gemische, 2,4', 2,2', und vorzugsweise 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) sowie Mischungen aus mindestens zwei dieser Isomere, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 2,4', 2,2', und 4,4' Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI), Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-Diisocyanaten, 3,3'-Dimethyldiphenyl-diisocyanat, z. B. 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanat-diphenyl, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und Phenyl-diisocyanat, vorzugsweise 1,4-Phenyl-diisocyanat (PPDI). Die aromatischen Isocyanate können einzeln oder im Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Isocyanaten eingesetzt werden. Als aliphatische Polyisocyanate können verzweigt-kettige oder vorzugsweise lineare Diisocyanate, beispielsweise mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, verwendet werden. Hier seien im einzelnen genannt: 1,12-Dodecan-, 2-Ethyl-1,4-butan-, 2-Methyl-1,5-pentan- oder/und 1,4-Butandiisocyanat, bevorzugt 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI). Als cycloaliphatische Diisocyanate kommen beispielsweise solche mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, im alkylsubstituierten oder nicht-alkylsubstituierten Cycloalkylrest in Betracht, z. B.: Cyclohexan-1,3- oder/und -1,4-diisocyanat, 2,4- oder/und 2,6-Hexahydro-toluylen-diisocyanat, 4,4'-, 2,4', oder/und 2,2' Dicyclohexylmethan-diisocyanat, vorzugsweise 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (IPDI).

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen kommen zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Verbindungen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen mit einer Funktionalität von 2 bis 8 und einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000 in Betracht.

Beispielhaft genannt seien Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltige Polyacetale, hydroxylgruppenhaltige aliphatische Polycarbonate und vorzugsweise Polyester-polyole und Polyether-polyole. Anwendung finden auch Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyhydroxylverbindungen, sofern diese eine durchschnittliche Hydroxylzahl im vorgenannten Bereich aufweisen.

Die Schaumstoffe können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gebe-

nenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel kann man vorzugsweise Alkanolamine und insbesondere Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise von 60 bis 300 verwenden. In Betracht kommen beispielsweise Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin und/oder Isopropanolamin, Dialkanolamine wie z. B. Diethanolamin, N-Methyl-, N-Ethyldiethanolamin, Diisopropanolamin, Trialkanolamine wie z. B. Triethanolamin, Triisopropanolamin und die Additionsprodukte aus Ethylenoxid oder 1,2-Propylenoxid und Alkylendiaminen mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylenrest wie z. B. N,N'-Tetra(2-hydroxyethyl)ethylendiamin und N,N'-Tetra(2-hydroxypropyl)ethylendiamin, aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propan-diol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylen-glykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Tri-hydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und aromatischen Diaminen, wie z. B. Toluylen-diaminen und/oder Diamino-diphenylmethanen sowie den vorgenannten Alkanolaminen, Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Schaumstoffe Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000 zum Einsatz.

Als Treibmittel können allgemein bekannte Treibmittel, wie z. B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Dichlorfluormethan, Monofluortrichlormethan, Trifluortrichlorethan und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, 1,1-Dichlor-1-fluorethan, Monochlortetrafluorethan, Monochlortrifluorethan, Monochlordifluorethan, Difluorethan, Dichlordifluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan, Tetrafluorethan, Dichlormonofluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Treibmittel zur Herstellung der Hartschaumstoffe findet erfindungsgemäß vorzugsweise Cyclopentan Verwendung.

Als übliche Katalysatoren können allgemein bekannte stark basische Stickstoff-haltige Verbindungen eingesetzt werden. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin oder -hexandiamin, Pentamethyl-diethylentriamin, Teträmethyl-diaminoethyl-ether, Bis-(di-methylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicycl-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin.

Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen sowie übliche Katalysatoren, die die Bildung von Polyisocyanurate beschleunigen, wie z. B. Kaliumacetat.

Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen.

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Schaumstoffe können gegebenenfalls auch noch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flamm-schutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakterio-statische wirkende Substanzen.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z. B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten, oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z. B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z. B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnußöl und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaumes eignen sich ferner oligomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil, Talkum; Metalloxyde, wie Kaolin, Aluminiumoxyde, Aluminiumsilikat, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glaspartikel. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Ruß, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden.

Geeignete Flamm-schutzmittel sind beispielsweise Trikre-sylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat und Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flamm-schutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat oder Cyanursäurederivate, wie z. B. Melamin oder Mischungen aus mindestens zwei Flamm-schutzmitteln, wie z. B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls

Stärke zum Flammfestmachen der erfindungsgemäß hergestellten PU-Hartschaumstoffe verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-Teile der genannten Flammenschutzmittel oder -mischungen für jeweils 100 Gew.-Teile der Isocyanate, der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls der Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel zu verwenden.

Zur Herstellung der Schaumstoffe werden die organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanate, die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenz-Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome 0,85 bis 1,80 : 1, vorzugsweise 1,1 bis 1,4 : 1 und insbesondere ungefähr 1,15 bis 1,3 : 1 beträgt. Sofern die Urethangruppen enthaltende Schaumstoffe durch die Bildung von Isocyanuratgruppen modifiziert werden, beispielsweise zur Erhöhung der Flammwidrigkeit, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 10 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 6 : 1 angewandt.

Die Schaumstoffe können diskontinuierlich oder kontinuierlich nach dem Prepolymer- oder vorzugsweise nach dem one shot-Verfahren mit Hilfe bekannter Mischvorrichtungen z. B. in geschlossenen Formwerkzeugen oder beispielsweise mittels eines Doppeltransportbandes hergestellt werden.

#### Beispiel 1

In einem 2 l-Reaktionsautoklaven mit Rührer, Dosiervorrichtung für Alkylenoxide, Heiz- und Kühlmöglichkeiten wurden 500 g eines Novolakhharzes aus der Kondensation von Phenol mit Formaldehyd mit einem Molgewicht von 750 g und einer Säurezahl von 0,25 mg KOH eingefüllt, mit N<sub>2</sub> gespült und bei 50°C 100 g eines basischen Monoethylenglykolalkoholat/Monoethylenglykolgemisches zudosiert, das durch Umsetzung von 96 g Monoethylenglykol mit 4 g feste Kalilauge hergestellt worden war. Das eingesetzte Novolakharz hatte eine Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> an der Außenschicht von 30°C, im Harzinneren von 110°C und eine mittlere T<sub>g</sub> von 70°C. Anschließend wurde die Temperatur langsam auf 110°C erhöht und danach unter gleichzeitigem Beginn der Ethylenoxiddosierung die Reaktionstemperatur für eine Dosierdauer von 1,5 h auf 150°C erhöht. Es wurden 600 g Ethylenoxid und danach bei wieder auf 125°C abgesenkter Temperatur 600 g Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach Abschluß der Alkylenoxiddosierung wurde eine kurze Nachreaktionsphase angeschlossen und der Polyetherpolyol mittels Neutralisation mit einer üblichen Säure, Vakuumdestillation und Filtration gereinigt. Das Umsetzungsprodukt wies eine Hydroxylzahl von 270 mg KOH/g und eine Viskosität von 4800 mPas auf, war homogen und mischbar mit den im Beispiel aufgeführten Bestandteilen der Polyolkomponente und eignete sich hervorragend zu der im Beispiel 2 dargestellten Herstellung von rißfreien Hartschaumstoffen.

#### Beispiel 2

Die folgenden Komponenten einer Polyolkomponente

540 g eines Polyetherpolyols mit einer Hydroxylzahl von 440 mg KOH/g auf der Basis von Saccharose/Glycerin/Propylenoxid,  
50 g eines Polyetherpolyols auf der Basis von Ethylendia-

min/ Propylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 750 mg KOH/g,  
200 g des Polyols hergestellt im Beispiel 1,  
190 g eines Flammenschutzmittelgemisches basierend auf Trischlorpropylphosphat und einer Phosphonatverbindung,  
10 g eines Schaumstabilisators (Tegostab® B8466 der Firma Goldschmidt)  
18 g Wasser und  
40 g eines Katalysatorgemisches (DMCHA und DABCO K15, Firma Air Products)  
wurden vermischt. Anschließend wurden 39,2 g dieser Mischung mit 3,8 Dichlorfluorethan und 57 g Roh-MDI (NCO-Gehalt von 31,1%) in einem 1,1 l fassenden Kunststoffbecher intensiv vermischt. Der hergestellte geschlossenzellige Hartschaumstoff wies eine Rohdichte von 45 g/l und eine hervorragende Riß- und Blasen-freie, feinzellige Struktur auf.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen durch Umsetzung von
  - Hydroxylgruppen-aufweisenden Produkten der Kondensation Phenol und/oder Phenolderivaten mit Formaldehyd und
  - Alkoholen und/oder Alkoholaten mit
  - Alkylenoxiden gegebenenfalls in Gegenwart von
  - Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (d) vor und/oder während der Zugabe von (c) eine Temperatur aufweist, die über der mittleren Glasübergangstemperatur von (a) liegt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (c) Ethylenoxid und/oder Propylenoxid einsetzt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) Ethylenglykol, 1,2- und/oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Butandiol, Di-, Tri- und/oder Tetra-ethylen-, -propylen- und/oder butylen-glykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Alkoholate dieser Verbindungen und/oder eine Mischung enthaltend mindestens zwei der genannten Alkohole und/oder Alkoholate verwendet.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) Umsetzungsprodukte mit einem Molekulargewicht von 100 bis 1000 von 2- und/oder 3-funktionellen Alkoholen mit Alkylenoxiden einsetzt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als (a) Hydroxylgruppen-aufweisenden Produkte mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1500 einsetzt.
- Gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen erhältlich durch Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- Verfahren zur Herstellung von Weichschaumstoffen auf der Basis von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten, gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Flammenschutzmitteln, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen gemäß Anspruch 6 einsetzt.
- Weichschaumstoffe auf der Basis von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten erhältlich durch ein Ver-

fahren gemäß Anspruch 7.

9. Verfahren zur Herstellung von Hartschaumstoffen auf der Basis Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten, gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Flammenschutzmitteln, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen gemäß Anspruch 6 einsetzt.

10. Hartschaumstoffe auf der Basis von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 9.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65